



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 004 340 A1** 2009.07.16

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 004 340.0**

(22) Anmeldetag: **09.01.2008**

(43) Offenlegungstag: **16.07.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01L 31/18** (2006.01)

**H01L 31/07** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und  
Energie GmbH, 14109 Berlin, DE**

(72) Erfinder:

**Aggour, Mohammed, Dr., Kenitra, MA; Skorupska,  
Katarzyna, Dr., Poznan, PL; Lewerenz,  
Hans-Joachim, Prof. Dr., 10629 Berlin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 103 47 401 A1**

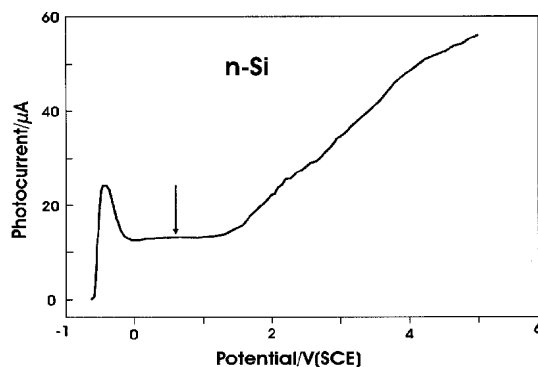
**Aggou, M., Skorupska, K., (u.a.): Photoactive  
Silicon-Based Nanostructure by Self-Organized  
Electrochemical Processing. In: Journal of The  
Electrochemical Society. 2007, Vol. 154, No. 9,  
S. H794-H797**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds, photoaktiver Schichtenverbund und Anwendung.**

(57) Zusammenfassung: Durch die Verwendung von Schottky-Kontakten zwischen einem dotierten Silizium-Substrat als Makroabsorber und gleichrichtenden Nanoemittern entfallen deren aufwändige Hochdotierung und deren Beschattungseinfluss. Bekannt ist eine nasschemische Herstellung, die auf einer selbstorganisierten Nanoporenformation in Siliziumoxid unter Photostromoszillationsbedingungen beruht. Auf einem derartigen Schichtenverbund aufbauende photovoltaische Bauelemente zeigen aber nur unzureichende Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung. Das erfindungsgemäße Verfahren beruht daher in einem ersten Verfahrensabschnitt auf einer Oxidbildung und selbstorganisierten Nanostrukturierung auf einem Silizium-Substrat in einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung. In nachfolgenden Verfahrensabschnitten wird die Nanostrukturierung dann bis in den Makroabsorber und mit einem Auskleidungsmetall belegt. Alle Verfahrensabschnitte werden messtechnisch überwacht. Dabei werden spezielle Parameter, insbesondere bezüglich des angelegten Potentials, durchfahren. Eine auf einer photoaktiven Verbundschicht nach der Erfindung aufbauende photoelektrochemische Solarzelle mit einem Iod-Iodid-Elektrosystem zeigt einen effizienten Wirkungsgrad bei der Energieumsetzung von 10,5%. Grundsätzlich ist der Schichtenverbund nach der Erfindung einsetzbar für die lichtinduzierte Strom- und Brennstoffgewinnung.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds mit einem Makroabsorber in Form eines dotierten Silizium-Substrats und einer Vielzahl von gleichrichtenden Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, auf einen photoaktiven Schichtenverbund und auf eine Anwendung davon.

**[0002]** Bei der photovoltaischen Strom- oder Brennstoffherzeugung ist die Effizienz der Umsetzung von Sonneneinstrahlung in elektrischen Strom oder Brennstoff von ausschlaggebender Bedeutung. Um eine optimale Ausbeute zu erhalten, werden neben einer Verringerung der Reflexions- und Rekombinationsverluste insbesondere eine Verringerung der Abschattungsverluste und eine Verbesserung der Lichtsammlung angestrebt. Abschattungen der Lichteinstrahlfläche treten insbesondere durch die Frontkontakte, durch die transparente, elektrisch leitende Leitschicht, beispielsweise ITO, und durch die Emitterschicht bei photovoltaischen Bauelementen in Form von Solarzellen vom Schottkytyp mit einem Festkörperkontakt zwischen der dotierten Halbleiterschicht und einer gleichrichtenden Metallschicht auf. Für eine effiziente photovoltaische Energieumwandlung zwischen Festkörperkontakten wird die Emitterschicht in der Regel als geschlossene Schicht, aber in sehr geringer Schichtstärke auf die als Basis bzw. Absorber arbeitende Halbleiterschicht aufgebracht.

**STAND DER TECHNIK**

**[0003]** In der DE 103 47 401 A1 wird ein photoaktiver Schichtenverbund beschrieben, bei dem metallische Nanoemitter als Metallauskleidungen in einer nanostrukturierten Oxidschicht auf der lichtzugewandten Seite eines lichtabsorbierenden Makroabsorbers angeordnet sind. Die Nanoemitter vermeiden aufgrund ihrer Abmessungen im Nanometer-Bereich eine effizienzmindemde Abschattung der darunter liegenden absorbierende Halbleiterschicht. Den Emittlern im photovoltaischen Bauelement kommt die Aufgabe zu, die durch Photoneinfall in der Halbleiterschicht erzeugten Minoritätsladungsträger im Bereich des Festkörperkontakts zwischen dem Metall und der absorbierenden Halbleiterschicht zu sammeln und abzuleiten, sodass sie über eine Leitschicht und zugeordnete Kontakte abgeführt werden können. Der Festkörperkontakt Metall-Halbleiter bildet eine Schottky-Barriere, der keine Dotierung der Emitterschicht erfordert. Damit entfällt bei der Herstellung des photoaktiven Schichtenverbunds der zweite, sehr aufwändige Dotierungsschritt (der erste betrifft die Dotierung der Halbleiterschicht), der als Hochtemperaturprozess hochdotiert und auch noch hoch-

genau positioniert sein muss, aber trotzdem nur relativ unscharf ablaufen kann. Metallische Emmitter mit Nanoabmessungen (bevorzugt zwischen 10 nm und 100 nm) waren bis dahin aus dem Stand der Technik nicht bekannt. Die erforderliche Nanostrukturierung wird bevorzugt durch mechanische Indentation der Oxidschicht erzeugt, wobei jede Öffnung einzeln erzeugt wird. Der Grad der Effizienz hängt damit von der Dichte und der Tiefe der einzeln eingebrachten Indentationen ab. Eine Nanostrukturierung durch chemisches Ätzen ist zwar auch möglich, dabei ist der Erzeugungsprozess jedoch nicht ausreichend kontrollierbar.

**[0004]** Aus der VERÖFFENTLICHUNG I „Study of surface morphology of electrochemically etched n-Si electrodes at different anodic potentials“ von J. Jakubowicz (Cryst. Res. Technol. 38, No. 3–5, 313–319 (2003)) ist bekannt, dass Veränderungen der Oberflächenmorphologie bei n-Silizium nach einer Anodisation bei verschiedenen Spannungszuständen in einer Ammoniumfluorid-Lösung auftreten. Bei höherer Spannung tritt eine Formierung von Siliziumoxid auf. Bei 6 V können fortgesetzt Stromoszillationen an der Si-Elektrode in der wässrigen  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung festgestellt werden. Diese werden der zyklischen Bildung und Auflösung von Siliziumoxid zugesprochen. Dabei ändert sich die Oberfläche zwischen glatt und rau in Abhängigkeit von den auftretenden Strompeaks.

**[0005]** Die selbstorganisierte Nanoporenformation in Siliziumoxid unter Photostromoszillationsbedingungen wird zunächst in der VERÖFFENTLICHUNG II "Selforganized nanostructures on silicon for photovoltaic applications" von H. J. Lewerenz et al. (HMI Annual report 2005, pp 90–91) und chronologisch nachfolgend in dem ABSTRACT I „Nanotopography on self-organized structure formation on silicon“ von K. Skorupska et al. (ECS Meeting – 2006, Denver, USA 07–12 May 2006), in dem ABSTRACT II "Photoactive Metal-Silicon Nanocomposite by Electrochemical Self Organization" von K. Skorupska et al. (Abstract 0088 ECS 210, Nov. 2006), in der VERÖFFENTLICHUNG III „Electrochemically Induced Self-organized Nanostructures on Silicon for Realization of a Novel Nanoemitter Solar Cell Concept" von K. Skorupska et al. (ECS Trans 2, 1 2007) und der VERÖFFENTLICHUNG IV "Photoactive Silicon-Based Nanostructure by Self-Organized Electrochemical Processing" von M. Aggour et al. (J. of ECS, 154 (9) H794–H797, 2007) beschrieben.

**[0006]** Die zuletzt genannten Veröffentlichungen, insbesondere die VERÖFFENTLICHUNG IV, bilden den nächstliegenden Stand der Technik für die Erfindung. Aus allen ist ein Verfahren zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds mit einem Makroabsorber und einer Vielzahl von Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparen-

ten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, bekannt. Dabei ist das Verfahren dreistufig und besteht aus einem ersten elektrochemischen Tauchprozess eines Silizium-Substrats zur Erzeugung einer selbstorganisierten Nanoporenformation in einer Oxidschicht, einem zweiten elektrochemischen Tauchprozess zur Vertiefung der selbstorganisierten Nanoporenformation in das Silizium-Substrat und einem dritten elektrochemischen Tauchprozess zur Abscheidung eines Metalls in die vertiefte Nanostrukturierung. Aus den genannten Veröffentlichungen ist jedoch ausschließlich eine Erzeugung der selbstorganisierten Nanoporenformation in einem Fluorid-haltigen Elektrolyten bekannt, die auf dem Effekt der (Photo-)Stromoszillation in einer anodisch aufgewachsenen Oxidschicht beruht. Bei der (Photo-)Stromoszillation an Silizium-Elektroden in einem Ammoniumfluorid-haltigen Elektrolyten bei ungefähr +6 V anodischem Potenzial wird ein Oxid gebildet, dessen Dicke integral (also über die Gesamtfläche der Elektrode) je nach Phase der zeitlichen Oszillation periodisch schwankt. Trotz einer mittleren Oxiddichte von ungefähr 8 nm bis 10 nm fließt ein Photostrom. Es konnte gezeigt werden, dass der Strom dadurch zustande kommt, dass das Oxid Nanoporen bis auf die Halbleiterschicht hinunter aufweist, die mit Elektrolyt gefüllt sind. Dadurch ergibt sich ein elektrisch leitfähiger Kontakt zwischen dem Elektrolyten und dem Silizium-Substrat und es fließt unter angelegter Spannung ein Strom. Die Anzahl und die Durchmesser der einzelnen Öffnungen in der Oxidschicht ändern sich mit der jeweiligen Phase des fließenden Stroms (das Oxid „atmet“) und können somit genau eingestellt werden.

**[0007]** Die Nutzung einer selbstorganisiert aufgewachsenen Porosität in einer Oxidschicht stellte ein neues Konzept zur Erzeugung von Nanoemittern mit kleinsten Abmessungen dar. Durch die selbstorganisierte Nanostrukturierung entfällt eine Platzierung einzelner Nanostrukturelemente, beispielsweise durch Indentation, vollständig. Dabei kann trotzdem die mittlere Dichte der Nanostrukturierung gewählt und gezielt eingestellt werden, die sich bevorzugt aus der Anzahl, der Positionierung und den Durchmessern von einzelnen Poren in der porösen Oxidschicht ergibt. Dadurch wird eine unterschiedliche Flächenbedeckung (Bereiche mit beispielsweise vielen Poren, Bereiche mit weniger oder gar keinen Poren, große Porendurchmesser, kleine Porendurchmesser, mittlerer Porendurchmesser im Bereich von kleiner 50 nm) erreicht. Insbesondere kann die gewählte Flächenbedeckung einfach an die Qualität des verwendeten Halbleitermaterials angepasst werden. Trotz dieses bereits sehr ausgereiften, gut kontrollierbaren selbstorganisierten Niedertemperaturprozesses, durch dessen Einsatz ein großflächige, skalierbare und kostengünstige Erzeugung von Strom oder Brennstoffen (insbesondere  $H_2$ ,  $O_2$ , Methanol) möglich ist, konnten aber bei auf dem photoaktiven

Schichtenverbund basierenden Solarzellen nur effektive Wirkungsgrade von unter 7% festgestellt werden.

## AUFGABENSTELLUNG

**[0008]** Die AUFGABE für die vorliegende Erfindung ist daher darin zu sehen, ein Verfahren zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds mit einem Makroabsorber in Form eines Silizium-Substrats und einer Vielzahl von Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, der eingangs beschriebenen Art anzugeben, mit dem ein photoaktiver Schichtenverbund herstellbar ist, der Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung mit zwei Festkörperkontakten von deutlich mehr als 7% möglich macht. Dabei sollen die beschriebenen Vorteile des gattungsgemäßen Verfahrens, insbesondere die ausschließliche kostengünstige Niedertemperaturführung sowie die Herstellbarkeit von großflächigen, skalierbaren Schichtenverbunden erhalten bleiben. Die LÖSUNG für diese Aufgabe ist dem Verfahrensanspruch zu entnehmen. Ein bevorzugte Erzeugnis sowie eine bevorzugte Anwendung sind den nebengeordneten Ansprüchen zu entnehmen. Vorteilhafte Modifikationen werden in den jeweiligen Unteransprüchen aufgezeigt.

**[0009]** Das erfindungsgemäße Verfahren gliedert sich wiederum in drei, auch großflächig anwendbare nasschemische Verfahrensabschnitte, die kostengünstig niedertemperiert durchgeführt werden. Die einzelnen Verfahrensschritte in den Verfahrensabschnitten unterscheiden sich jedoch relevant von den bekannten Verfahrensschritten. Im Einzelnen werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die nachfolgend aufgeführten Verfahrensschritte durchlaufen, wobei alle genannten Potenziale gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode angelegt werden: Der erste Verfahrensabschnitt dient der Erzeugung der Nanoporen. In diesem Verfahrensabschnitt werden in einem selbstorganisierten Strukturierungsprozess die Nanoporen in einer ebenfalls in diesem Verfahrensschritt auf dem Silizium-Substrat aufwachsenden Oxidschicht erzeugt, die später die Nanoemitter aufnehmen. Dazu wird ein unbehandeltes Silizium-Substrat – welches später im Schichtenverbund den Makroabsorber bildet – in ein erstes Tauchbad mit einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung bei einem kathodischen Ruhepotenzial eingetaucht. Dabei ist die Anwesenheit von Phthalat im Elektrolyten von ausschlaggebender Bedeutung. Nach dem Eintauchen des unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in die Phthalat-haltige Elektrolytlösung bei einem vorgegebenen kathodischen Ruhepotenzial wird das Potenzial erhöht bis auf ein vorgegebenes anodisches Potenzial, bei dem sich unter konstanter Belichtung ein konstanter Photostrom einstellt. Dabei kann das einzustellende anodische Potenzial aus ei-

nem Vorversuch mit identischen Parametern, insbesondere Silizium-Substrat, bekannt sein. Es kann aber auch eine Photostrom-Spannungscharakteristik während der Potenzialerhöhung bei konstanter Licht-einstrahlung aufgenommen werden, dann ist eine Vorauskenntnis der Verfahrensparameter nicht erforderlich. Tritt der aufgenommene Graph in eine horizontale Phase, ist das geeignete Gebiet des anodischen Potenzials erreicht und es wächst eine elektrisch isolierende Oxidschicht mit einer selbstorganisierten Verteilung von Nanoporen darin auf dem Silizium-Substrat auf. In diesem Bereich eines konstanten Photostroms wird dann das vorbehandelte Silizium-Substrat aus dem ersten Tauchbad entnommen. Dabei bestimmt der Entnahmezeitpunkt die Dicke des aufgewachsenen Oxids, welches bei dem erfindungsgemäßen verfahren ultradünn sein kann in eine Bereich von nur 1 nm, und die Dichte und Größe der darin entstandenen Nanoporen.

**[0010]** Befinden sich die erzeugten Nanoporen nur in der Oxidschicht, sodass die Festkörperkontakte an der Grenzfläche zwischen der Oxidschicht und dem Silizium-Substrat entstehen, bedingt dies eine elektronisch sehr hochwertige Ausführung des Silizium-Substrats, damit die in der Halbleiterschicht durch Photoneinfall erzeugten Minoritätsladungsträger durch die gesamte Halbleiterschicht ohne Rekombination hindurchwandern und die Festkörperkontakte erreichen können. Bei elektronisch geringerwertigem und damit bedeutsam kostengünstigerem Halbleitermaterial sind jedoch die mittleren Diffusionslängen der Ladungsträger sehr viel geringer und es kommt zu Rekombinationen in der Halbleiterschicht, bevor die Festkörperkontakte erreicht werden. Deshalb ist eine Erstreckung der Nanoporen bis in das Halbleiter-Substrat sehr vorteilhaft. Dadurch kann auch elektronisch schlechteres Material mit kleinen Diffusionslängen, beispielsweise poly- bzw. mikrokristallines Silizium, eingesetzt werden, was die Herstellungskosten der photoaktiven Verbundschicht erheblich senkt.

**[0011]** Deshalb dient der zweite Verfahrensabschnitt der Vertiefung der Nanoporen in der Oxidschicht in das darunter liegende Silizium-Substrat. Dafür wird das vorbehandelte Silizium-Substrat in ein zweites Tauchbad mit einer alkalischen Elektrolytlösung eingetaucht. Während des Eintauchens wird eine erste chronoamperometrische Messung zur Bestimmung des optimalen Entnahmezeitpunkts durchgeführt. Bei der chronoamperometrischen Messung wird ein chronoamperometrisches Profil vom Verlauf des Elektrolysestroms am Silizium-Substrat als Arbeitselektrode über die Zeit bei einem konstanten angelegten Potenzial aufgenommen. Da diese Messung ohne Beleuchtung erfolgt, entspricht der sich einstellende Elektrolysestrom dem Dunkelstrom des Verbundschichtsystems. Stellt sich ein abnehmender Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Po-

tenzial ein, ist der optimale Zeitbereich für eine Entnahme des zwischenbehandelten Silizium-Substrats gekommen. Dabei bestimmt der genaue Entnahmezeitpunkt im optimalen Zeitintervall die Tiefe der Nanoporen im Silizium-Substrat.

**[0012]** Der dritte Verfahrensabschnitt dient der Metallauskleidung der vertieften Nanoporen mit einem zur Dotierung des verwendeten Silizium-Substrats gleichrichtenden Metall, das eine Schottky-Barriere zum Halbleitermaterial aufbaut, zur Erzeugung der Nanoemitter. Dazu wird das zwischenbehandelte Silizium-Substrat in ein drittes Tauchbad mit einem das Ion des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten eingetaucht. Auch bei diesem Tauchvorgang wird synchron eine zweite chronoamperometrische Messung durchgeführt. Das endbehandelte Silizium-Substrat wird dann in dem Zeitbereich aus dem dritten Tauchbad entnommen, in dem sich ein abnehmender Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial zeigt. Dabei bestimmt der genaue Entnahmezeitpunkt im optimalen Zeitintervall die Dicke der Metallauskleidungen und die inselförmige Ausbreitung von Metallablagerungen auf der Oxidschicht um die Nanoporen herum. Mit dem dritten Verfahrensschritt ist der Schichtenverbund fertigprozessiert und kann beispielsweise zur einer Solarzelle weiterverarbeitet werden. Bevorzugt kann auch zuvor noch ein Tempersschritt zum Abbau von inneren Spannungen und zur Verbesserung der Oxidmorphologie (bessere Isolatoreigenschaften) und der elektronischen Grenzflächeneigenschaften im Schichtenverbund durchgeführt werden. Weitere Einzelheiten zu dem Verfahren nach der Erfindung sind dem speziellen Beschreibungsteil zu entnehmen.

**[0013]** Im ersten Verfahrensabschnitt zur Erzeugung einer Oxidschicht auf dem Silizium-Substrat mit einer selbstorganisierten Nanoporenverteilung ist die Verwendung einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung im Tauchbad essenziell. Als Phthalate werden die Salze und Ester der Phthalsäuren (meist o-Phthalsäure = 1,2-Benzoldicarbonsäure) mit verschiedenen Alkoholen bezeichnet. Der überwiegende Teil der industriell in großen Mengen erzeugten Phthalate wird als Weichmacher für Kunststoffe wie PVC, Nitrocellulose oder synthetisches Gummi verwendet. Die wichtigsten Vertreter der Phthalate sind Dioctylphthalat (DOP, Veresterungsprodukt aus o-Phthalsäure mit 2-Ethylhexanol, Alternativbezeichnung: Diethylhexylphthalat, DEHP) und Diisononylphthalat (DINP). Dimethyl-, Diethyl- oder Dibutylphthalat kommen auch als Bestandteil von Kosmetik oder Körperpflegemitteln und pharmazeutischen Produkten zum Einsatz. Weiterhin wird Kaliumhydrogenphthalat zur Herstellung von Pufferlösungen, als Titersubstanz für Alkalilaugen in der Maßanalyse und als Einkristall in der Röntgenspektrometrie verwendet. Bevorzugt wird bei der Erfindung eine Kaliumhydrogenphtha-

lat-haltige Elektrolytlösung als Pufferlösung im ersten Tauchbad verwendet. Kaliumhydrogenphthalat (Synonyme Kaliumbiphtalat, Phthalsäure Monokaliumsalz) hat die Summenformel  $C_8H_5KO_4$  und ist beispielsweise bei der Fa. Merck Art. 104874 kommerziell erhältlich. Bei einer Verwendung von Kaliumhydrogenphthalat im ersten Tauchbad haben sich für ein n-leitendes Silizium-Substrat ein kathodisches Potenzial von  $-0,7$  V beim Eintauchen des unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in das erste Tauchbad und/oder ein anodisches Potenzial im Bereich von  $0$  bis  $1$  V beim Herausnehmen des vorbehandelten Silizium-Substrats aus dem ersten Tauchbad als optimale Verfahrensparameter herausgestellt. Die Verwendung anderer Hydrogenphthalate, insbesondere in Verbindung mit anderen Alkalimetallen (erste Hauptgruppe, basische Reaktion, Lithium, Natrium, Rubidium, Cäsium) ist ebenfalls möglich. Phthalate sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik in großer Anzahl bekannt.

**[0014]** Für das zweite Tauchbad im zweiten Verfahrensabschnitt wird eine alkalische Elektrolytlösung eingesetzt. Alkalische Lösungen oder auch so genannte Laugen sind im engsten Sinne wässrige Lösungen von Alkalihydroxiden, wie zum Beispiel von Natriumhydroxid (Natronlauge) oder Kaliumhydroxid (Kalilauge). Eine weitere alkalische Lösung ist beispielsweise auch Kalkwasser. Im weiteren Sinne wird der Begriff auch für jede Lösung von Basen verwendet. Alkalische Lösungen im weitesten Sinne können auch nichtwässrige Lösungen sein. Wässrige Lösungen sind alkalisch, wenn die Konzentration der Hydroxid-Ionen  $OH^-$  die der Oxonium-Ionen  $H_3O^+$  übersteigt. Der pH-Wert ist dann größer als  $7$ . Stark alkalische wässrige Lösungen haben einen pH-Wert größer als  $10$ , zum Beispiel hat eine normale Natronlauge einen pH-Wert von  $14$ . Alkalische Elektrolytlösungen sind einfach synthetisierbar und dem Fachmann aus dem Stand der Technik in großer Anzahl bekannt. Bei dem Verfahren nach der Erfindung wird eine Kali- oder Natronlauge-haltige Elektrolytlösung bevorzugt. Kalilauge ist der Trivialname für eine stark alkalische, ätzende, wässrige Lösung von Kaliumhydroxid. Mit Kalilauge lässt sich im Labor Kohlendioxid aus Gasgemischen entfernen, da es mit dem gelösten Kaliumhydroxid zu Kaliumcarbonat reagiert. Große Mengen Kalilauge werden in der chemischen Industrie zur Herstellung von Seifen und Farbstoffen verbraucht. Wie andere Laugen auch, neutralisiert Kalilauge Säuren aller Art, wobei jeweils Kaliumsalze entstehen. Beispielsweise reagiert Kaliumhydroxid (KOH) mit Salzsäure (HCl aq) zu Wasser und Kaliumchlorid. Natronlauge ist die Bezeichnung für Lösungen von Natriumhydroxid (NaOH) in Wasser. Bei diesen Lösungen handelt es sich um alkalische Lösungen. Das Natriumhydroxid löst sich unter starker Wärmebildung sehr gut in Wasser. Eine bei Raumtemperatur gesättigte wässrige Lösung enthält pro Liter  $1260$  g Natriumhydroxid. Natronlauge ist eine der

am häufigsten verwendeten Labor- und Industriechemikalien. Bei der Verwendung derartiger Laugen haben sich ein kathodisches Potenzial von  $-0,8$  V beim Eintauchen des vorbehandelten Silizium-Substrats in das zweite Tauchbad und/oder ein Entnehmen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats aus dem zweiten Tauchbad nach  $900$  s als optimale Verfahrensparameter herausgestellt.

**[0015]** Für das dritte Tauchbad im dritten Verfahrensabschnitt wird eine Hexachloroplatinsäure-haltige Elektrolytlösung bevorzugt, sodass es zu einer Platinabscheidung in den Nanoporen kommt. Hexachloridoplatinsäure (Summenformel  $H_2PtCl_6$ ) entsteht bei der oxidativen Auflösung von Platin in Königswasser. Aus wässriger Lösung entsteht dabei das Hexachloridoplatinsäure-Hexahydrat  $H_2PtCl_6 \times 6 H_2O$ , welches sich bis zum Dihydrat entwässern lässt. Darüber hinaus erfolgt ein Zerfall in Wasser, Salzsäure und Platintetrachlorid, da die Protonen der Oxonium-Ionen nach dem Entzug des Wassers keine geeignete Koordinationsstelle am  $PtCl_6^-$ -Ion finden. Bei der Verwendung einer Hexachloroplatinsäure-haltigen Elektrolytlösung (und einer gleichzeitigen Anwesenheit von  $K_2SO_4$ -Kaliumsulfat) hat sich bevorzugt ein kathodisches Potenzial von  $-4,0$  V beim Eintauchen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats in das dritte Tauchbad über einen Zeitraum von  $10$  s (Singlepuls) herausgestellt. Das Entnehmen des endbehandelten Silizium-Substrats hängt von dem gewünschten Metallverbrauch (Nanoinseldichte und -größe) ab und kann beispielsweise schon nach  $10$  s oder auch erst nach  $60$  s erfolgen.

**[0016]** Alternativ kann die Abscheidung auch bei anderen Potenzialen erfolgen, beispielsweise  $-0,8$  V oder  $-0,4$  V. Damit sind Möglichkeiten gegeben, den Abscheidungsprozess auf die Größenverteilung der Nanoporen abzustimmen, da bei anderen Potenzialen ein anderer Nukleationsprozess der Pt-Teilchen stattfindet. Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des Elektrodepositionsvorgangs liegt in der Entnahmezeit. Damit kann prinzipiell die insgesamt abgeschiedene Menge von Pt und damit die Größe und Anzahl der Nanoinseln bestimmt werden. Zudem kann durch einen Potenzialsprung von offener Zellspannung zu dem gewünschten Abscheidepotenzial und einer anschließenden Einstellung der Abscheidezeit der Wachstumsmodus und damit Größe und Form der Metallinseln in den Nanoporen beeinflusst werden.

**[0017]** Zusammenfassend gesehen handelt es sich bei dem beanspruchten Verfahren nach der Erfindung um ein sehr effizientes Verfahren, mit dem im Niedertemperaturbereich großflächig photoaktive Schichtenverbunde einfach, gut kontrollierbar und kostengünstig hergestellt werden können. Im speziellen Beschreibungsteil wird an einem Ausführungsbeispiel aufgezeigt, dass mit dem nach der Erfindung

hergestellten Schichtenverbund Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung von über 10% sofort erzeugbar waren. Dabei können auch elektronisch minderwertigere Absorbermaterialien eingesetzt werden, auch in Silizium-Dünnschichtsystem mit mikrokristallinem Silizium oder einem anderen rekristallisierten Material. Weiterhin wird ein kompletter Dotierungsschritt eingespart. Alle Prozessschritte sind sehr moderat und umweltverträglich, die zur Herstellung erforderlichen Tauchbadschichten verbrauchen sich nur wenig oder sind recyclebar. Gleiches gilt für einen photoaktiven Schichtenverbund mit einem Makroabsorber in Form eines Silizium-Substrats und einer Vielzahl von Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, der durch das zuvor genannte Verfahren herstellbar ist. Ein solcher Schichtenverbund kann bevorzugt aus einem n-leitend dotierten Silizium-Substrat bestehen. Die Oxidschicht kann bevorzugt eine mittlere Dicke im Bereich ab 1 nm aufweisen. Als Auskleidungsmetalle zum Aufbau von zur Dotierung des Silizium-Substrats gleichrichtenden Schottky-Barrieren können Platin, Iridium, Rhodium oder Ruthenium verwendet werden.

**[0018]** Die Hauptanwendungen des photoaktiven Schichtenverbunds nach der Erfindung sind in der lichtinduzierten Erzeugung von Strom und Brennstoff zu finden. Zunächst wurde eine entsprechende Ausgestaltung als photovoltaische Solarzelle vorgenommen. Dabei kann es sich insbesondere auch um Dünnschichtsolarzellen oder um photoelektrochemische Solarzellen mit einer Iod-Iodid-haltigen Redox-Elektrolytlösung handeln. Bei einer Anwendung als Festkörpersolarzelle wirkt es sich weiter effizienzsteigernd aus, wenn vorgesehen ist, dass auf das Silizium-Substrat rückseitig vor einem Rückkontakt eine Verspiegelungsschicht aufgebracht ist, die dort hin migrierte Minoritätsladungsträger in Richtung der Festkörperkontakte reflektiert. Als weitere effizienzsteigernde Modifikationen kann noch vorgesehen sein, dass alle Nanoemitter von einer transparenten Leitschicht in Form einer ZnO- oder SnO<sub>2</sub>-Schicht kontaktiert werden und dass auch auf die transparente Leitschicht eine Antireflexionsschicht aufgebracht ist. Zunehmend werden photovoltaische Bauelemente aber auch zur direkten Erzeugung von Brennstoff oder zur Sauerstoffreduktion oder ähnlichen Vorgängen eingesetzt. Der grundlegende Aufbau des photoaktiven Schichtenverbunds nach der Erfindung verändert sich dadurch nicht, auch können die oben erwähnten Weiterbildungen ausgeführt werden. Findet jedoch eine Verwendung insbesondere als Brennstoffwandelndes (H<sub>2</sub>) oder sauerstoffreduzierendes (O<sub>2</sub>) Photovoltaiksystem statt, ist es besonders vorteilhaft, wenn das Schottky-Barrieren ausbildende Auskleidungsmetall auch katalytische Eigenschaften aufweist und beispielsweise chemische Spaltvorgänge

zur Brennstoffherzeugung beschleunigt. Hierbei kann es sich dann beispielsweise wieder um Pt, Ir, Rh oder Ru handeln. Von Vorteil ist hierbei insbesondere, dass nur eine äußerst geringe Metallmenge in der angenähert homogen verteilten Nanostrukturierung zur Erzielung einer hohen katalytischen Aktivität eingesetzt werden muss, wodurch sich eine erhebliche Umweltentlastung ergibt.

## AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

**[0019]** Ausbildungsformen des Verfahrens zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds nach der Erfindung dafür werden nachfolgend zum weiteren Verständnis der Erfindung anhand der schematischen Figuren näher erläutert. Dabei zeigt:

**[0020]** Fig. 1 ein Diagramm für den ersten Verfahrensabschnitt,

**[0021]** Fig. 2A eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer erzeugten Nanoporenstruktur in der Draufsicht,

**[0022]** Fig. 2B eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer metallausgekleideten Nanoporenstruktur gemäß Fig. 2A in der Draufsicht,

**[0023]** Fig. 3 ein chronoamperometrisches Profil für den zweiten Verfahrensabschnitt,

**[0024]** Fig. 4 eine Schematik zur erforderlichen Porenvertiefung im zweiten Verfahrensabschnitt (Stand der Technik),

**[0025]** Fig. 5 ein chronoamperometrisches Profil für den dritten Verfahrensabschnitt (Depositionsprotokoll),

**[0026]** Fig. 6 ein Leistungsdiagramm des photoaktiven Schichtenverbunds in der Anwendung einer elektrochemischen Solarzelle.

**[0027]** Bei dem Verfahren nach der Erfindung handelt es sich um ein dreistufiges Konditionierungsverfahren unter Verwendung selbstorganisierter Niedertemperaturprozesse, das Wirkungsgrade von deutlich über 10%.

## 1. VERFAHRENSABSCHNITT: ERZEUGUNG VON NANOPOREN

**[0028]** Zur Erzeugung von Nanoporen in einer elektrisch isolierenden, passivierenden Oxidschicht wird ein n-leitendes Silizium-Substrat (als Arbeitselektrode) in eine Phthalat-haltige Elektrolytlösung getaucht. Die Fig. 1 zeigt die zugehörige Photostrom-Spannungsscharakteristik (Photostrom/Photocurrent in  $\mu\text{A}$  über dem Potenzial in V vs. SCE) einer n-leitenden Silizium-Elektrode (n-Si) mit den Para-

metern 0,1 M Kaliumhydrogenphthalat-Lösung bei pH 4, Potenzial-Vorschubgeschwindigkeit  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ , Lichtintensität  $23 \text{ mWcm}^{-2}$ ; Belichtung durch Wolfram-Jod Lampe. Deutlich ist zu erkennen, dass keine Oszillation auftritt. Eine derartige Charakteristik kann einmalig zur Ermittlung des erforderlichen Potenzialwerts an einer entsprechenden Silizium-Probe durchgeführt werden. Bei analogen Silizium-Substraten ist dann nur noch die Einstellung des entsprechenden ermittelten Potenzials erforderlich. Alternativ kann aber auch die Photostromcharakteristik bei der Durchführung des ersten Verfahrensabschnitts mitgeführt werden, wobei eine entsprechende Beleuchtung erforderlich ist. Das Silizium-Substrat wird in die Phthalat-haltige Elektrolytlösung bei einem Ruhepotenzial von  $-0,7 \text{ V}$  vs. der gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE) eingetaucht, zu einem Potenzial im Bereich des horizontalen Plateaus gefahren und beispielsweise bei demjenigen Potenzial aus der Elektrolytlösung entnommen, das durch den Pfeil in [Fig. 1](#) gekennzeichnet ist. Auf dem unbehandelten dotierten Silizium-Substrat ist eine Oxidschicht äußerst geringer Dicke (im Bereich von  $1 \text{ nm}$ ) mit selbstorganisiert verteilten Nanoporen entstanden.

**[0029]** Die [Fig. 2A](#) zeigt eine hochaufgelöste Aufnahme mit einem Elektronenrastermikroskop eines erzeugten Nanoporenfelds. Die Nanoporen haben einen Durchmesser in einem Bereich von  $20 \text{ nm}$ . Zu erkennen ist auch die hohe Porendichte. Die [Fig. 2B](#) zeigt das Nanoporenfeld gemäß [Fig. 2A](#) nach der Elektrodeposition von Platin als Auskleidungsmetall. Zu erkennen ist die weitgehend gleichmäßige Verteilung der verfüllten Nanoporen, wobei nicht alle erzeugten Nanoporen auch verfüllt worden. Die Elektrodeposition ist in Dichte und Inselgröße steuerbar (siehe 3. Verfahrensabschnitt).

## 2. VERFAHRENSABSCHNITT: VERTIEFUNG DER NANOPOREN

**[0030]** Anschließend wird das vorbehandelte Silizium-Substrat in eine alkalische Elektrolytlösung getaucht, um auszunutzen, dass Silizium in alkalischen Lösungen selektiv geätzt wird, während das auf der Oberfläche des Siliziums im ersten Verfahrensabschnitt gebildete Oxid weitgehend unbeeinträchtigt bleibt. Der Ätzprozess erzeugt ein Wachstum der Nanoporen in das vorbehandelte Silizium-Substrat hinein. Während des Tauchvorganges wird ein erstes chronoamperometrisches Profil erstellt, vergleiche [Fig. 3](#) (chronoamperometrisches Profil für n-Si in  $2 \text{ M NaOH}$ , pH 14, eingetaucht bei einem Potenzial von  $-0,8 \text{ V}$  vs. SCE, Dunkelstrom/Dark Current in  $\mu\text{A}$  über der Zeit/Time in s und Potenzial/Potential in V vs. SCE). Das chronoamperometrische Profil gibt Aufschluss über die zu erwartende Effizienz eines auf dem photoaktiven Schichtenverbund aufgebauten photovoltaischen Bauelements. Das zwischenbehandelte Silizium-Substrat wird bei einem kathodischen

Potenzial von  $-0,8 \text{ V}$  eingetaucht und der zeitliche Verlauf (Chronoamperometrie) des sich einstellenen Dunkelstromes verfolgt. In dem Gebiet um den Graphen herum bildet sich eine Akkumulationsschicht mit einer vermehrten effektiven Ladungsträgeransammlung ( $n_0 > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Die Bildung einer solchen Akkumulationsschicht ist im 2. Verfahrensabschnitt anzustreben. Der Dunkelstromverlauf stellt ein somit ein Selektionskriterium für effiziente photovoltaische Bauelemente dar. Wenn der Dunkelstrom nahezu konstant bleibt oder zunimmt, ergeben sich geringere Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung. Wenn der Dunkelstrom abnimmt, ergeben sich höhere Wirkungsgrade. Im gezeigten Ausführungsbeispiel erfolgt eine Probenentnahme nach  $900 \text{ s}$ .

**[0031]** Die [Fig. 4](#) zeigt an einer Festkörper-Solarzelle eine Schematik zur Veranschaulichung des Erfordernisses der Vertiefung von Nanoporen durch die elektrochemische Konditionierung im zweiten Verfahrensabschnitt in einer alkalischen Elektrolytlösung. Gezeigt ist ein endbehandeltes Silizium-Substrat SS (n-leitend, Makroabsorber der Dicke  $d_L$ ,  $L_{e,h}$ : Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge L (Index e für Elektronen, p-leitendes Si; Index h für Löcher, n-Si).) mit einem Rückkontakt RK, einer Oxidschicht PL (passivierende Schicht, hier Siliziumoxid, Dicke beispielsweise  $8\text{--}10 \text{ nm}$ ) und einem transparenten Leitschicht LS, die von einem nicht weiter dargestellten Frontkontakt kontaktiert wird. Der Lichteinfall ist durch schräge Pfeile angedeutet. Eine Vielzahl von Nanoemittern NE (mit einem Metall M verfüllte Nanoporen NP in der Oxidschicht PL und dem Silizium-Substrat SS) weisen einen lateralen Abstand D, eine Halbleiterrandschicht W (Akkumulationsschicht) und eine Tiefe T im Silizium-Substrat SS auf. Bei der gezeigten Tiefe T der Nanoemitter ist eine optimale Ableitung aller Ladungsträger gewährleistet und eine übermäßige Rekombination – auch bei einem elektronisch schlechteren Siliziummaterial mit einer kürzeren Diffusionslänge – sicher verhindert.

## 3. VERFAHRENSABSCHNITT: METALLAUSKLEIDUNG DER NANOPOREN

**[0032]** In diesem Verfahrensabschnitt werden Metallbeläge mittels Elektrodeposition in und um die Nanoporen abgeschieden. Dazu wird das zwischenbehandelte Silizium-Substrat in ein drittes Tauchbad mit einem Ionen des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten eingetaucht. Auch hier folgt auf die Wahl des Abscheidepotenzials ein chronoamperometrischer Konditionierungsschritt. In der [Fig. 5](#) ist ein entsprechendes chronoamperometrisches Profil bzw. Depositionsprotokoll (Dunkelstrom/Dark Current in mA über der Zeit/Time in s von kristallinem n-Si (Orientierung (100) mit einem spezifischen Widerstand von  $0,3\text{--}1,5 \Omega\text{cm}$  in  $1 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6$  und  $0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ , Kaliumsulfat) dargestellt. Es wurde ein konstantes kathodisches Potenzial von  $-4 \text{ V}$  vs. SCE als

Einzelimpuls an das zwischenbehandelte Silizium-Substrat für 10 s angelegt. Im Bereich des abnehmenden Dunkelstroms wurde das Silizium-Substrat dem Tauchbad entnommen. Es sind Platin-Nanoinselformationen in den Nanoporen entstanden. Dabei bestimmt der Entnahmepunkt die Dichte und Größe der Nanoinselformationen. Die Entnahme muss zwar im Gebiet abnehmenden Dunkelstroms liegen, der Entnahmepunkt kann aber beispielsweise schon bei 10 s oder erst bei 60 s liegen. Der genaue Entnahmepunkt hängt von den Anforderungen an die zu erzeugenden photoaktiven Schichtenverbände ab.

**[0033]** Als photovoltaisches Bauelement, das auf dem photoaktiven Schichtenverband nach der Erfindung basiert, wurde eine stromerzeugende photoelektrochemische Solarzelle präpariert. Der Redox-Elektrolyt war eine Iod/Iodid-Lösung, bestehend aus 50 mM  $J_2$  und 1M KI. Nach der vorstehend beschriebenen Präparation ergab sich ein Wirkungsgrad für die Energieumwandlung von 10,5%, vergleiche **Fig. 6** (Photostromdichte/Photocurrent density in  $mAcm^{-2}$  über dem Potenzial/Potential in V vs. SCE (Redoxpotenzial der Iod-Iodid-Elektrolyt-Lösung) mit MPP: Arbeitspunkt;  $V_{oc}$ : Leerlaufspannung;  $j_{sc}$ : Kurzschlussstrom;  $E_{R,O}$ ).

**[0034]** Eine Veröffentlichung, die sich auch auf die beanspruchte Erfindung bezieht, ist in Vorbereitung (H.-J. Lewerenz: „Metal Electrodeposition onto (photo)electrochemically Prepared Nanostructured Silicon Surfaces: Solar Applications“ in Transactions of the Institute of Metal Finishing (IMF), Hothersall Memorial Article, Vol. 86, No. 1, erscheint voraussichtlich 20. Januar 2008).



**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 10347401 A1 **[0003]**

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- „Study of surface morphology of electrochemically etched n-Si electrodes at different anodic potentials" von J. Jakubowicz (Cryst. Res. Technol. 38, No. 3–5, 313–319 (2003)) **[0004]**
- "Selforganized nanostructures an silicon for photovoltaic applications" von H. J. Lewerenz et al. (HMI Annual report 2005, pp 90–91) **[0005]**
- „Nanotopography an self-organized structure formation an silicon" von K. Skorupska et al. (ECS Meeting – 2006, Denver, USA 07–12 May 2006) **[0005]**
- "Photoactive Metal-Silicon Nanocomposite by Electrochemical Self Organization" von K. Skorupska et al. (Abstract 0088 ECS 210, Nov. 2006) **[0005]**
- „Electrochemically Induced Self-organized Nanostructures an Silicon for Realization of a Novel Nanoemitter Solar Cell Concept" von K. Skorupska et al. (ECS Trans 2, 1 2007) **[0005]**
- "Photoactive Silicon-Based Nanostructure by Self-Organized Electrochemical Processing" von M. Aggour et al. (J. of ECS, 154 (9) H794–H797, 2007) **[0005]**
- H.-J. Lewerenz: „Metal Electrodeposition onto (photo)electrochemically Prepared Nanostructured Silicon Surfaces: Solar Applications" in Transactions of the Institute of Metal Finishing (IMF), Hothersall Memorial Article, Vol. 86, No. 1, erscheint voraussichtlich 20. Januar 2008 **[0034]**

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds mit einem Makroabsorber in Form eines dotierten Silizium-Substrats und einer Vielzahl von gleichrichtenden Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, mit den Verfahrensschritten, wobei alle auftretenden Potenziale gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode angelegt werden:

I) Erzeugung von Nanoporen

- Eintauchen eines unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in ein erstes Tauchbad mit einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung bei einem kathodischen Potenzial und Erhöhen des Potenzials bis auf ein vorgegebenes anodisches Potenzial, bei dem sich unter konstanter Belichtung ein konstanter Photostrom einstellt, und Entnehmen des vorbehandelten Silizium-Substrats im Bereich des konstanten Photostroms,

II) Vertiefung der Nanoporen

- Eintauchen des vorbehandelten Silizium-Substrats in ein zweites Tauchbad mit einer alkalischen Elektrolytlösung unter Durchführen einer ersten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial und

III) Metallauskleidung der Nanoporen

- Eintauchen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats in ein drittes Tauchbad mit einem das Ion des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten unter Durchführen einer zweiten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des endbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Kaliumhydrogenphthalat-haltige Elektrolytlösung im ersten Tauchbad.

3. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch

ein kathodisches Potenzial von  $-0,7$  V beim Eintauchen des unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in das erste Tauchbad und/oder

ein anodisches Potenzial im Bereich von 0 bis 1 V beim Herausnehmen des vorbehandelten Silizium-Substrats aus dem ersten Tauchbad.

4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Kali- oder Natronlauge-haltige Elektrolytlösung im zweiten Tauchbad.

5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch

ein kathodisches Potenzial von  $-0,8$  V beim Eintauchen

des vorbehandelten Silizium-Substrats in das zweite Tauchbad und/oder

ein Entnehmen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats aus dem zweiten Tauchbad nach 900 s.

6. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Hexachloroplatinsäure-haltige Elektrolytlösung im dritten Tauchbad.

7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch ein kathodisches Potenzial von  $-4,0$  V beim Eintauchen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats in das dritte Tauchbad über einen Zeitraum von 10 s.

8. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Tempern des vorbehandelten Silizium-Substrats.

9. Photoaktiver Schichtenverbund mit einem Makroabsorber in Form eines dotierten Silizium-Substrats und einer Vielzahl von gleichrichtenden Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, herstellbar durch, wobei alle auftretenden Potenziale gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode angelegt werden:

I) Erzeugung von Nanoporen

- Eintauchen eines unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in ein erstes Tauchbad mit einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung bei einem kathodischen Potenzial und Erhöhen des Potenzials bis auf ein vorgegebenes anodisches Potenzial, bei dem sich unter konstanter Belichtung ein konstanter Photostrom einstellt, und Entnehmen des vorbehandelten Silizium-Substrats im Bereich des konstanten Photostroms,

II) Vertiefung der Nanoporen

- Eintauchen des vorbehandelten Silizium-Substrats in ein zweites Tauchbad mit einer alkalischen Elektrolytlösung unter Durchführen einer ersten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial und

III) Metallauskleidung der Nanoporen

- Eintauchen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats in ein drittes Tauchbad mit das Ion des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten unter Durchführen einer zweiten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des endbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial.

10. Photoaktiver Schichtenverbund nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch eine mittlere Dicke

der Oxidschicht in einem Bereich ab 1 nm.

11. Photoaktiver Schichtenverbund nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Platin, Iridium, Rhodium oder Ruthenium als Auskleidungsmetall.

12. Photoaktiver Schichtenverbund nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch ein Auskleidungsmetall mit katalytischen Eigenschaften.

13. Anwendung eines photoaktiven Schichtenverbunds mit einem Makroabsorber in Form eines dotierten Silizium-Substrats und einer Vielzahl von gleichrichtenden Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, herstellbar durch, wobei alle auftretenden Potenziale gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode angelegt werden:

I) Erzeugung von Nanoporen

- Eintauchen eines unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in ein erstes Tauchbad mit einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung bei einem kathodischen Potenzial und Erhöhen des Potenzials bis auf ein vorgegebenes anodisches Potenzial, bei dem sich unter konstanter Belichtung ein konstanter Photostrom einstellt, und Entnehmen des vorbehandelten Silizium-Substrats im Bereich des konstanten Photostroms,

II) Vertiefung der Nanoporen

- Eintauchen des vorbehandelten Silizium-Substrats in ein zweites Tauchbad mit einer alkalischen Elektrolytlösung unter Durchführen einer ersten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial und

III) Metallauskleidung der Nanoporen

- Eintauchen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats in ein drittes Tauchbad mit einem das Ion des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten unter Durchführen einer zweiten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des endbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial.  
in einer photoelektrochemischen Solarzelle mit einer Iod-Iodid-haltigen Redox-Elektrolytlösung.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

...

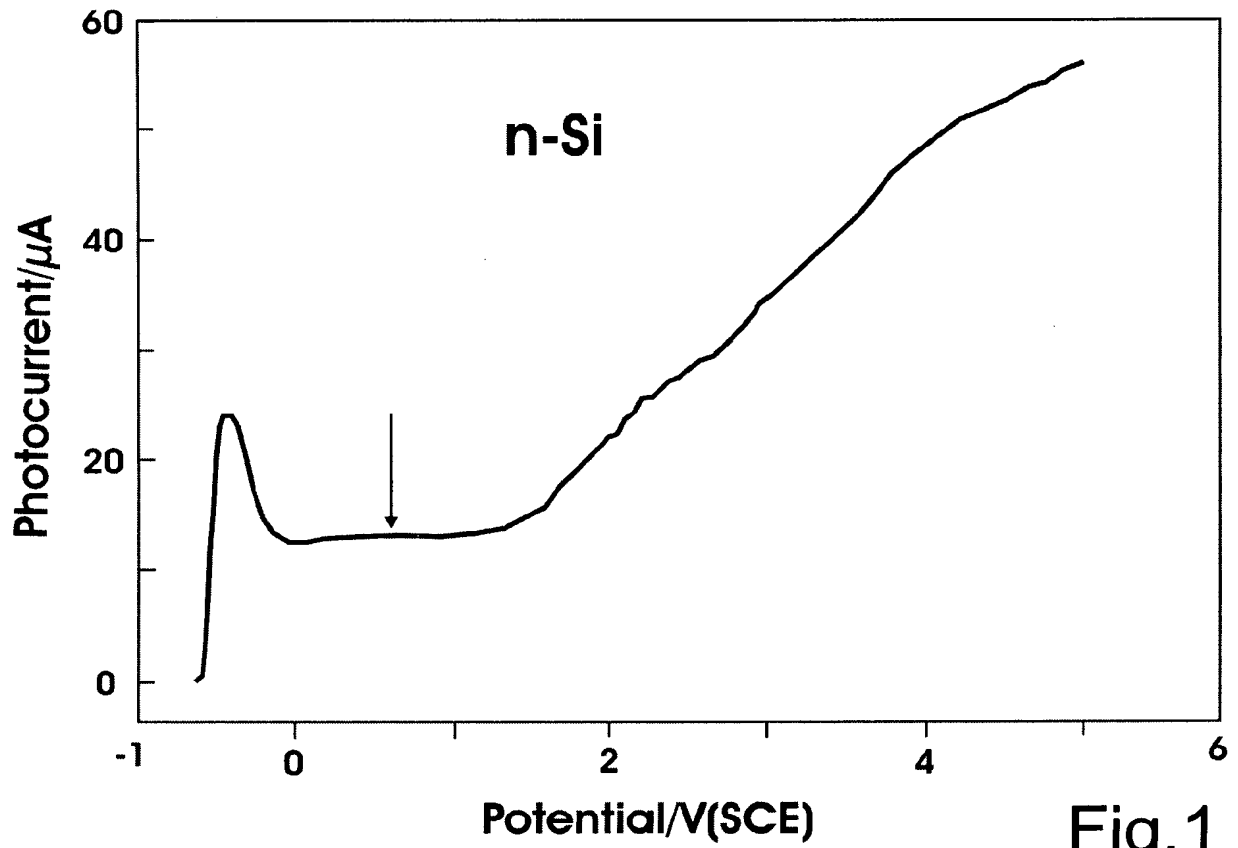


Fig. 1

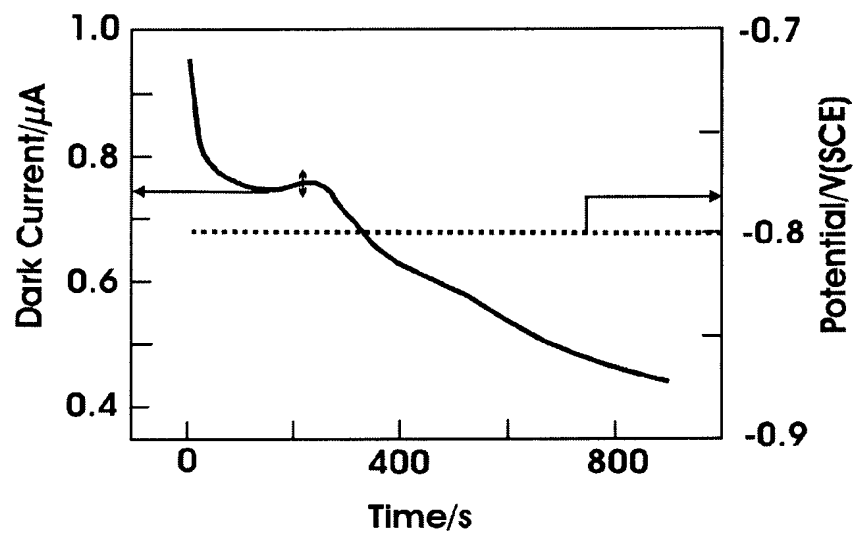


Fig. 3

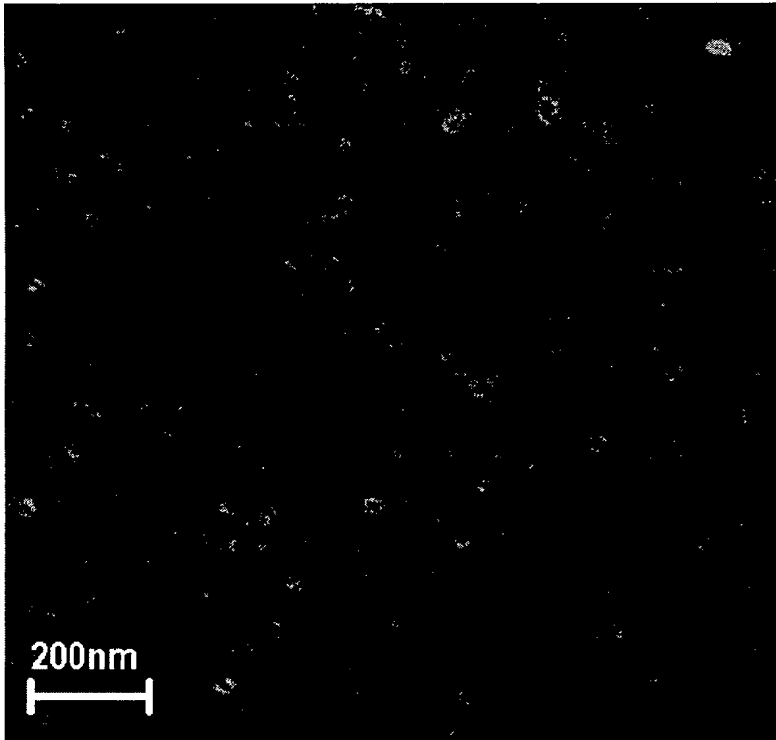


Fig.2A

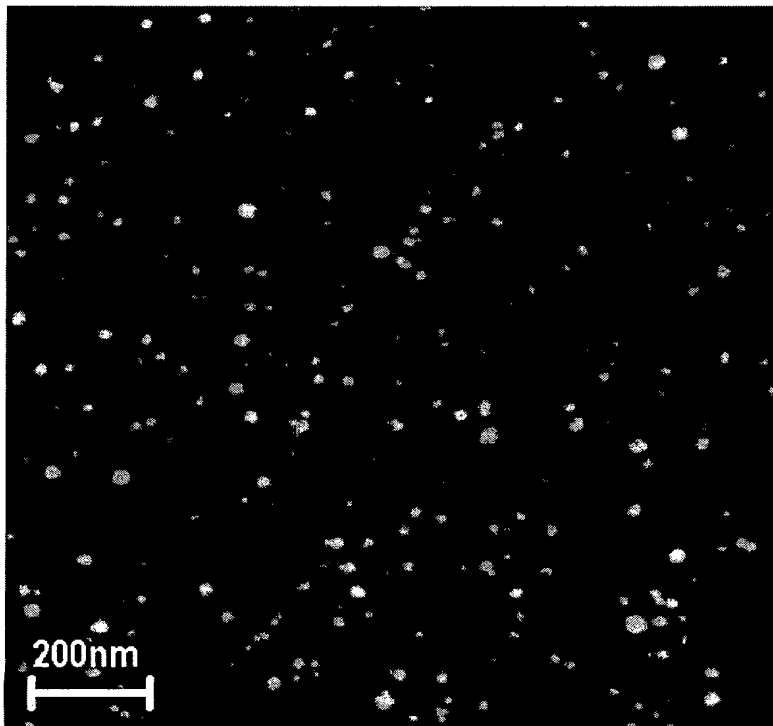
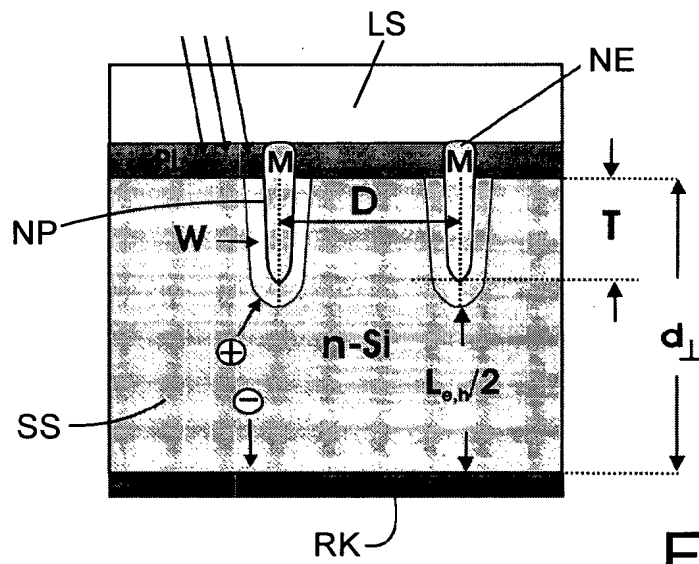


Fig.2B



Stand der Technik

Fig.4

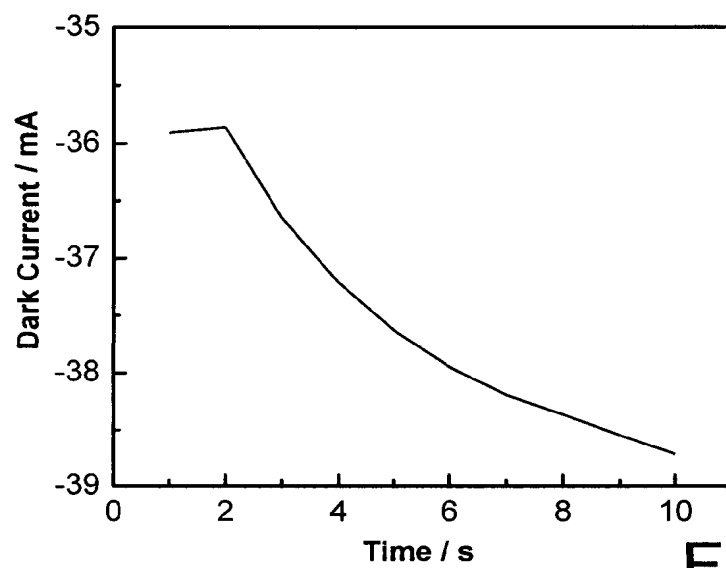


Fig.5

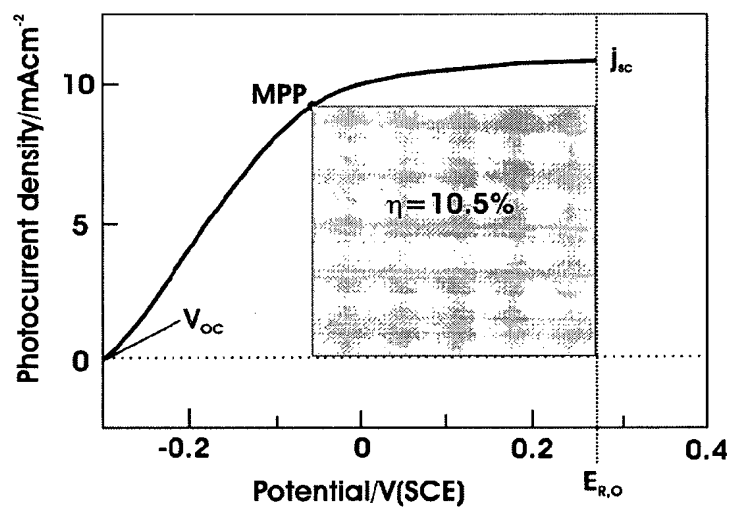


Fig.6